

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-291898

(43)Date of publication of application : 07.11.1995

(51)Int.Cl.

C07C 67/08  
B01J 27/053  
C07C 69/773  
C07C 69/92  
// C07B 61/00

(21)Application number : 06-109106

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 26.04.1994

(72)Inventor : NISHIYAMA ISA

## (54) PRODUCTION OF PHENYL BENZOATE DERIVATIVE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a phenyl benzoate derivative useful as a synthetic intermediate for a liquid crystal compound, etc., in high yield with simple post treatment in terms of prevention of environmental pollution, by esterifying a phenol derivative with a benzoic acid derivative in the presence of a solid superstrong acid catalyst and efficiently suppressing side reactions.

CONSTITUTION: A phenol derivative such as a p-alkylphenol or a p-alkoxyphenol is esterified with a benzoic acid derivative such as a p-alkylbenzoic acid or a p-alkoxybenzoic acid in the presence of a solid superstrong acid catalyst which is activated by treating a hydroxide or an oxide of zirconium, titanium, tin, iron or aluminum with a sulfate group-containing solution to give the objective phenyl benzoate derivative.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-291898

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 67/08				
B 0 1 J 27/053				
C 0 7 C 69/773		9546-4H		
69/92				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平6-109106

(22) 出願日 平成6年(1994)4月26日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 西山 伊佐

埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(74) 代理人 弁理士 並川 啓志

(54) 【発明の名称】 フェニルベンゾエート誘導体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 フェノール性水酸基のスルホン基への置き代わり等の副反応を抑制し、しかも、安価であって、廃酸の処理等が不要で公害防止上の後処理が簡単なフェニルベンゾエート誘導体の製造方法を提供すること。

【構成】 フェノール誘導体と安息香酸誘導体とを固体超強酸触媒の存在下にエステル化させることからなるフェニルベンゾエート誘導体の製造方法。

Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フェノール誘導体と安息香酸誘導体とを固体超強酸触媒の存在下にエステル化させることを特徴とするフェニルベンゾエート誘導体の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のフェノール誘導体として p-アルキルフェノールまたは p-アルコキシフェノールを、安息香酸誘導体として p-アルキル安息香酸または p-アルコキシ安息香酸を用いることを特徴とするフェニルベンゾエート誘導体の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の固体超強酸触媒として、ジルコニウム、チタン、スズ、鉄またはアルミニウムの水酸化物または酸化物を硫酸根含有溶液で処理し、活性化したものを用いることを特徴とするフェニルベンゾエート誘導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フェニルベンゾエート誘導体の製造方法に関する。このフェニルベンゾエート誘導体は、液晶化合物さらにはこの合成原料として、広く用いられている。

## 【0002】

【従来の技術】 アルコールとカルボン酸とのエステル化反応は、通常硫酸などの鉱酸あるいは芳香族スルホン酸などの有機酸を用いて行われている。しかしながら、この酸条件下でのエステル化は、フェノール性の水酸基の場合、硫酸によりスルホン基に置き代わってしまうなどの副反応が生じるため、エステル化は困難であった。

【0003】 また、鉱酸や有機酸等を用いた場合、反応後の廃酸の処理が公害防止の観点から極めて深刻な問題となってきている。

【0004】 一方、フェノール誘導体と安息香酸誘導体とのエステル化は、もっぱら、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)のような縮合剤を用いて行われているが、副反応物が生成したり、反応後のウレア誘導体の除去操作が煩雑であったり、さらには前記DCCが比較的高価であるという欠点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようする課題】 本発明は上記問題を解決することを課題とするもので、本発明の目的は、フェノール性水酸基のスルホン基への置き代わり等の副反応を抑制し、しかも、安価であって、廃酸の処理等が不要で公害防止上の後処理が簡単なフェニルベンゾエート誘導体の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、かかる現状において鋭意研究を進めた結果、驚くべきことには、固体超強酸触媒で、フェノール誘導体と安息香酸誘導体とのエステル化反応が進行し、副生成物がほとんどなくてフェニルベンゾエート誘導体を得られることを見出した。

【0007】 すなわち、本発明のフェニルベンゾエート誘導体の製造方法は、フェノール誘導体、特に p-アルキルフェノールまたは p-アルコキシフェノールと、安息香酸誘導体、特に p-アルキル安息香酸または p-アルコキシ安息香酸とを固体超強酸触媒、特にジルコニウム、チタン、スズ、鉄またはアルミニウムの水酸化物または酸化物を硫酸根含有溶液で処理し、活性化した触媒の存在下にエステル化させることからなるものである。

【0008】 上記本発明の出発原料であるフェノール誘導体および安息香酸誘導体は、各種のものを用いることができ、特に制限はない。しかし、液晶化合物の用途として、あるいは原料の入手の容易性等から、フェノール誘導体としては p-アルキルフェノールまたは p-アルコキシフェノールが、また安息香酸誘導体としては p-アルキル安息香酸または p-アルコキシ安息香酸が好ましく、また特に、前記両化合物のアルキル基またはアルコキシ基が炭素数 1~18、さらには炭素数 1~12 の化合物を用いることが好ましい。

【0009】 また、本発明で用いられる固体超強酸触媒とは、ハメット(Hammett)の酸度関数 H<sub>0</sub> が -11.93 である 100%硫酸よりも酸強度が強い固体酸からなる触媒をいい、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデン、スズ、鉄等の水酸化物又は酸化物或いはグラファイト、イオン交換樹脂等からなる担体に、硫酸根、五フッ化アンチモン、五フッ化タンタル、三フッ化ホウ素等を付着或いは担持したもの、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、酸化第二スズ(SnO<sub>2</sub>)、チタニア(TiO<sub>2</sub>)または酸化第二鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等に酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)を担持したものを、さらにはフッ素化スルホン酸樹脂等を例示することができる。この中でも、特に、ジルコニウム、チタン、スズ、鉄またはアルミニウムの水酸化物或いは酸化物を硫酸根含有溶液で処理して、活性化した触媒(例えば、特公昭 59-6181 号公報、同 59-40056 号公報、同 04-187239 号公報、同 04-187241 号公報参照)を用いることが好適である。

【0010】 またエステル化の条件、方法は、従来の硫酸等を用いる方法をそのまま用いることができ、例えば、フェノール誘導体と安息香酸誘導体をほぼ等モル用い、反応温度 50~150℃、また水分の除去のため反応系を減圧にしてもよく、また、トルエンやキシレン等の共沸溶剤の存在下に行ってもよい。

【0011】 反応後は、反応生成物から濾過や遠心分離等の物理的手段によって触媒を除去し、必要に応じ溶媒等を減圧留去して、再結晶、蒸留等の比較的簡便な方法で単離精製することにより、フェニルベンゾエート誘導体を得ることができる。

## 【0012】

【発明の効果】 本発明は、フェノール性水酸基のスルホン基への置き代わり等の副反応を抑制でき、しかも、安

価であって、廃酸の処理等が不要で、公害防止上の後処理を簡単に行うことができるという格別の効果を有するものである。

【0013】

【実施例】

(実施例1) 水酸化ジルコニウムに8重量倍の1規定硫酸を含浸させ、120℃で2時間乾燥した後、570℃で3時間焼成して、ハメットの酸度関数が $-14.52 \geq H_0 > -16.04$ の固体超強酸触媒を得た。

【0014】 4-n-オクチルオキシ安息香酸10.0g (0.040mol)、4-n-オクチルフェノール9.9g (0.048mol)、上記で得た固体超強酸触媒2.0gに、トルエン500mlを加えた。これを攪拌しながら、トルエンの還流温度で、系内の水分を除去しながら、7時間エステル化反応を行った。反応終了後、触媒を濾過により除去し、減圧下で、トルエンを留去した。エーテル抽出後、エーテル層を集め、水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、エーテルを留去し、白色固体16.1g(収率92%)を得た。さらに、エタノール50mlを用いて、再結晶を行い、7.7g(収率44%)の白色結晶が得られた。この白色結晶を同定した結果、次ぎに示す理化学的性質を有しており、4'-n-オクチルフェニル 4-n-オクチルオキシ安息香酸エステルであることが確認された。

【0015】  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 中, TMS基準,  $\delta$  値): 0.88 (6H, m), 1.1-1.9 (24H, m), 2.61 (2H, t,  $J=7.7\text{Hz}$ ), 4.03 (2H, t,  $J=6.6\text{Hz}$ ), 6.95 (2H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 7.08 (2H, d,  $J=9\text{Hz}$ ), 7.20 (2H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 8.12 (2H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ )

IR (KBr法,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2860, 2820, 1730, 1610, 1080

Mass (m/e): 438 [ $\text{M}^+$ ], 233, 121

【0016】 (実施例2) 4-n-ヘキシル安息香酸10.0g (0.040mol)、4-n-ヘキシルオキシフェノール11.3g (0.058mol)、実施例1で得た固体超強酸触媒2.0gに、トルエン500mlを加えた。実施例1と同様の反応条件、後処理で淡褐色固体18.3g(収率99

%)を得た。さらに、エタノール10mlにより再結晶を行い、2.6g(収率14%)の白色結晶が得られた。この白色結晶を同定した結果、次ぎに示す理化学的性質を有しており、4'-n-ヘキシルオキシフェニル 4-n-ヘキシル安息香酸エステルであることが確認された。

【0017】  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 中, TMS基準,  $\delta$  値): 0.90 (6H, m), 1.1-1.9 (16H, m), 2.69 (2H, t,  $J=7.7\text{Hz}$ ), 3.95 (2H, t,  $J=6.6\text{Hz}$ ), 6.91 (2H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 7.09 (2H, d,  $J=6.6\text{Hz}$ ), 7.29 (2H, d,  $J=8.1\text{Hz}$ ), 8.08 (2H, d,  $J=8.1\text{Hz}$ )

IR (KBr法,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2860, 2820, 1730, 1610, 1080

Mass (m/e): 382 [ $\text{M}^+$ ], 190, 91

【0018】 (比較例) 4-n-ベンチルフェノール8.6g (0.0528mol)、4-n-ヘプチルオキシ安息香酸12.4g (0.0528mol)、4-ジメチルアミノピリジン0.6g (0.0052mol)を乾燥塩化メチレン300mlに溶解した。N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド11.9g (0.058mol)を加え、室温で一晩攪拌した。析出したウレア誘導体をろ別し、ろ液を減圧濃縮した後、残存するウレア誘導体や副生成物を除去するために、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン/トルエン=1/1)及びエタノールによる再結晶を行い、14.9g(収率75%)の白色固体が得られた。この白色固体を同定した結果、次ぎに示す理化学的性質を有しており、4'-n-ベンチルフェニル 4-n-ヘプチルオキシ安息香酸エステルであることが確認された。

【0019】  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 中, TMS基準,  $\delta$  値): 0.8-0.9 (6H, m), 1.2-1.8 (16H, m), 2.61 (2H, t,  $J=7.7\text{Hz}$ ), 4.03 (2H, t,  $J=6.6\text{Hz}$ ), 6.95 (2H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 7.08 (2H, d,  $J=9.0\text{Hz}$ ), 7.20 (2H, d,  $J=8.1\text{Hz}$ ), 8.12 (2H, d,  $J=8.7\text{Hz}$ )

IR (KBr法,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2860, 2820, 1730, 1610, 1080

Mass (m/e): 382 [ $\text{M}^+$ ], 219, 121